VISIT…

LANZAROTE Caliente.COM

MATERIALE METALICE. DURABILITATEA

B. COROZIUNEA ELECTROCHIMICĂ

Metalele în contact cu soluțiile care au o conductivitate electrică mare, fiind bune conducătoare de electricitate (soluții de electroliți), se corodează electrochimic, formându-se ioni solvatați sau combinații complexe.

Procesele electrochimice care se desfăşoară la limita dintre cele două faze, metal/soluție de electrolit, sunt procese de oxido-reducere, ce implică un transfer de electroni prin această interfață. Astfel, este generat un curent electric, care traversează metalul care se corodează şi soluția de electrolit cu care se află în contact metalul.

Coroziunea electrochimică este rezultatul desfăşurării concomitente a două procese electrochimice parțiale conjugate, un proces presupunând generarea de electroni, iar celălalt proces implicând consumul electronilor. Viteza procesului generator de electroni, numit oxidare, este egală cu viteza procesului care consumă electronii, acesta numindu-se reducere. Viteza cu care se desfăşoară cele două procese depinde, în primul rând, de valoarea potențialului de electrod.

Orice proces de coroziune electrochimică a unui metal presupune oxidarea metalului la ionul său, care trece în soluție, părăsind rețeaua cristalină. Acest proces, numit **proces anodic**, poate fi scris în forma generală următoare:



$$M_{(s)} \rightarrow M^{z+}_{(aq)} + ze^{-} \qquad (1)$$

numărul electronilor eliberați în urma procesului, **ze^-,** fiind egal cu sarcina electrică a ionului metalic rezultat.

Procesul cuplat celui anodic implică reducerea unei specii oxidate (**Ox**), prezente în mediul cu acțiune corosivă, rezultând forma redusă a reactantului (**R**). Procesul numit catodic într-o formă generală poate fi reprezentat prin ecuația:



$$\nu_{ox}Ox_{(aq)} + ze^{-} \rightarrow \nu_{r}R_{(aq)} \qquad (2)$$

unde ν_{ox} şi ν_{r} sunt coeficienții stoichiometrici corespunzători formelor oxidată şi redusă.

În cazul coroziunii electrochimice a metalelor pot fi luate în considerație multe procese catodice, dar cele mai comune sunt următoarele:

- **Degajarea hidrogenului în mediu acid, conform reacției:**



$$2H_3O^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow 2H_2O_{(aq)} + H_2 \uparrow \qquad (3)$$

- **Degajarea hidrogenului în medii neutre sau alcaline:**



$$2H_2O_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow 2OH^{-}_{(aq)} + H_2 \uparrow \qquad (4)$$

- **Reducerea oxigenului dizolvat în mediu acid:**



$$O_{2(aq)} + 4H^{+}_{(aq)} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O_{(aq)} \qquad (5)$$

- **Reducerea oxigenului dizolvat în mediu neutru sau alcalin:**



$$O_{2(aq)} + 2H_2O_{(aq)} + 4e^{-} \rightarrow 4HO^{-}_{(aq)} \qquad (6)$$

- **Reducerea ionilor metalici:**



$$M^{z_2^{+}}_{(aq)} + (z_2 - z_1)e^{-} \rightarrow M^{z_1^{+}}_{(aq)} \qquad (7)$$

➢ **Depunerea de metal:**



$$M^{z+}_{(aq)} + ze^{-} \rightarrow M_{(s)} \quad (8)$$

Procesele catodice, oricare ar fi, se desfăşoară consumând electronii rezultaţi din procesul anodic.

Reducerea ionilor hidroniu (3) reprezintă procesul catodic care se produce în cazul corodării metalelor în acizi, cinetica ei având o influenţă determinantă asupra vitezei de coroziune.

În cazul coroziunii metalelor foarte active electrochimic, precum zincul, aluminiul, în medii alcaline un rol important poate avea reacţia de reducere a moleculelor de apă (4).

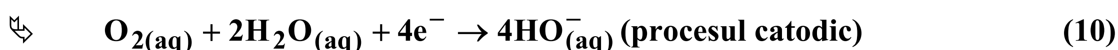
Procesele care presupun reducerea oxigenului, (5) şi (6), prezintă o foarte mare importanţă, întrucât oxigenul este unul dintre cei mai comuni agenţi de coroziune, fiind prezent în toate mediile naturale şi în soluţiile aflate în contact cu atmosfera.

Reducerea ionilor metalici (7) şi depunerea de metal (8) deşi sunt mai puţin întâlnite, provoacă serioase probleme de coroziune.

Toate procesele de coroziune reprezintă simple combinaţii ale unui proces anodic cu unul sau mai multe procese catodice. De exemplu, coroziunea fierului imersat în apă dulce sau de mare, determinată de existenţa oxigenului dizolvat, presupune desfăşurarea următoarelor procese parţiale:



➭ $2Fe_{(s)} \rightarrow 2Fe^{2+}_{(aq)} + 4e^{-}$ **(procesul anodic)** (9)



➭ $O_{2(aq)} + 2H_2O_{(aq)} + 4e^{-} \rightarrow 4HO^{-}_{(aq)}$ **(procesul catodic)** (10)

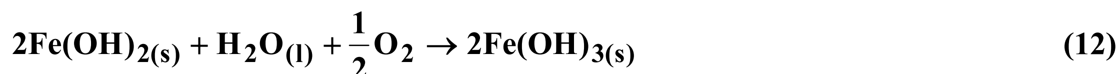
Procesul catodic care are loc la coroziunea fierului în apă dulce sau apă de mare este consecinţa faptului că aceste medii sunt neutre. Ionii rezultaţi din ionizarea sării dizolvate în apa de mare, $Na^{+}_{(aq)}$ şi $Cl^{-}_{(aq)}$, nu sunt implicaţi în chimismul procesului de coroziune. De aceea, fie că se produce coroziunea fierului în apă dulce fie în apă de mare procesul global rezultă din însumarea proceselor (9) şi (10).

Produşii celor două procese parţiale, având o reactivitate mare, reacţionează imediat cu formare de hidroxid feros insolubil, $Fe(OH)_2$, conform reacţiei:



$$2Fe^{2+}_{(aq)} + 4HO^{-}_{(aq)} \rightarrow 2Fe(OH)_{2(s)} \quad (11)$$

În prezenţa oxigenului hidroxidul feros este instabil, oxidându-se la hidroxid feric (rugina), $Fe(OH)_3$, conform reacţiei:



$$2Fe(OH)_{2(s)} + H_2O_{(l)} + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2Fe(OH)_{3(s)} \quad (12)$$

Procesele anodic şi catodic care au loc în timpul coroziunii fiind cuplate, este posibil să se reducă viteza de coroziune prin micşorarea vitezei unuia din procesele parţiale. Astfel prin îndepărtarea oxigenului dizolvat coroziunea fierului în apă dulce sau în apă de mare nu mai este posibilă, deoarece nici un proces catodic nu mai poate avea loc.

Potențialul mixt

Abordarea modernă a procesului de coroziune electrochimică presupune a considera metalul ca fiind un macroelectrod, pe a cărui suprafață echipotențială se produc spontan şi concomitent procese de dizolvare, care sunt statistic independente.

Procesul anodic care presupune generarea de electroni, fiind un proces de oxidare, trebuie compensat de un proces consumator al electronilor eliberați prin oxidare, adică de un proces catodic (proces de reducere). De aceea, procesele parțiale sunt cuplate, motiv pentru care se vor desfăşura cu aceeaşi viteză netă şi la un potențial de electrod comun, cunoscut sub numele de **potențial mixt sau potențial de coroziune**.

Spre deosebire de potențialul de echilibru de tip nernstinian (potențialul de electrod exprimat printr-o ecuație termodinamică de tip Nernst) care caracterizează sistemele de electrozi care nu se corodează, potențialul mixt este un potențial de electrod asociat unei suprafețe pe care au loc simultan mai multe procese interfazice. În consecință se poate concluziona că potențialul mixt este un potențial de electrod ireversibil.

De regulă, în cazul electrozilor care se corodează procesele simultane care au loc sunt procesele descrise prin ecuațiile (1), (3), (5) şi (6).

Conceptul potențialul mixt împreună cu principiul suprapunerii curbelor parțiale tensiune-curent formează baza cinetică a teoriei electrochimice a coroziunii.

Factorii care influențează coroziunea electrochimică

Factorii care influențează coroziunea electrochimică sunt foarte mulți şi au o natură diferită. Principalii factori care influențează procesele corosive sunt: natura metalului, starea suprafeței metalului, pH-ul mediului agresiv, concentrația oxigenului molecular dizolvat, temperatura, concentrația şi viteza de curgere a soluției, adaosul unor anioni sau a unor agenți de complexare.

Natura metalului şi starea suprafeței metalice

Procesul de corodare al unui metal într-un mediu dat are loc, dacă potențialul său de electrod reversibil este mai mic decât cel corespunzător oricărui proces posibil de polarizare catodică.

În general, un metal sau aliaj are o rezistență față de coroziune cu atât mai mare cu cât este mai pur, mai omogen din punct de vedere al structurii şi cu cât gradul de rugozitate al suprafeței sale este mai mic.

Dintre diversele tipuri de aliaje, cele mai rezistente la coroziune sunt cele având o structură caracteristică soluțiilor solide. Studiindu-se stabilitatea soluțiilor solide, a fost stabilită o regulă de mare importanță practică, numită **regula limitelor de rezistență chimică sau regula n/8**, al cărei enunț este următorul:

Dacă unui metal A, care nu rezistă într-un mediu dat, i se adaugă cantități din ce în ce mai mari de metal mai nobil B, rezistent în mediul respectiv şi care formează cu metalul A o serie de soluții solide, acțiunea protectoare a componentului B nu se manifestă treptat, ci în salturi.

Acțiunea protectoare a metalului B se manifestă când se găseşte în proporții de 1/8, 2/8, 3/8, …, n/8 (n fiind un număr întreg care ia valori între 1 şi 7). Valoarea limitei de stabilitate este în funcție de caracterul mediului dat şi de natura componentului mai nobil. Astfel cu cât mediul este mai agresiv cu atât mai mare trebuie să fie limita de stabilitate.

Soluțiile solide care respectă regula n/8 sunt mai stabile datorită unui efect de ecranare pe care-l realizează metalul mai nobil B; odată atinsă limita de stabilitate, în primele momente ale contactului aliajului cu soluția de electrolit se produce trecerea în soluție a metalului mai puțin nobil A, ceea ce determină expunerea stratului format numai din componentul nobil B soluției. Pelicula care acoperă suprafața aliajului are o acțiune protectoare doar dacă distanțele interatomice ale metalului mai nobil sunt mai mici decât diametrul ionilor din mediul agresiv respectiv.

Comportarea aliajelor care constau din două faze diferite depinde de polaritatea celor doi constituenți. Astfel dacă metalul de bază funcționează preponderent ca anod şi nu prezintă tendință de pasivare, iar componentul structural (incluziunea) joacă rol de catod, se produce o intensificare a coroziunii în raport cu coroziunea metalului de bază în stare pură. Un exemplu îl constituie coroziunea aliajelor de Cu-Al (duraluminiu) care conțin ca incluziune catodică compusul $CuAl_2$.

Gradul de rugozitate al suprafeței materialului metalic furnizează un indiciu asupra comportării materialului la coroziune. Astfel, creşterea gradului de prelucrare a suprafeței metalice măreşte rezistența la coroziune, deoarece micşorându-se rugozitatea suprafeței se elimină virtualii gradienți de concentrație, iar pelicula formată pe suprafața prelucrată este mai compactă. Inițial suprafața proaspăt prelucrată este mai puțin rezistentă, după care prin acoperirea cu o peliculă oxidică rezistența la coroziune se măreşte considerabil.

pH-ul mediului agresiv

Influența acidității mediului, deci a pH-ului, asupra rezistenței la coroziune depinde de natura metalelor. Studiile experimentale au relevat existența a trei dependențe viteză de coroziune-pH, care sunt exprimate prin următoarele trei diagrame:

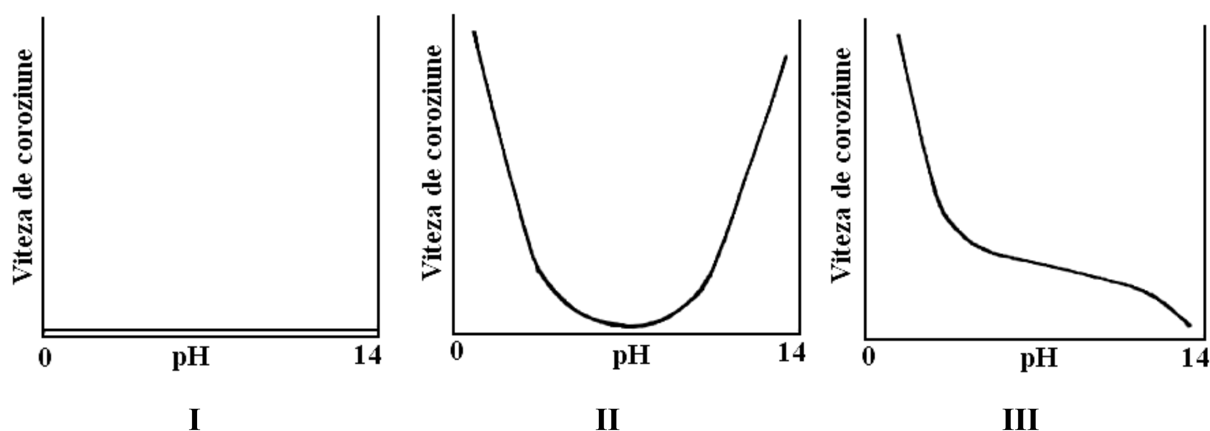


Diagrama I este caracteristică metalelor nobile (Au, Pt, Ir etc.) a căror viteză de coroziune este foarte mică şi practic independentă de pH-ul soluției.

În cazul câtorva metale de importanță practică, precum Zn, Al, Sn şi Pb, viteza de coroziune variază în funcție de pH ca în diagrama II. Alura curbei se explică prin faptul că oxizii corespunzători acestor metale au caracter amfoter; sunt solubili atât în medii acide cât şi în medii alcaline, formând săruri simple în mediile acide şi săruri complexe în cele alcaline.

Comportamentul la coroziune al unui număr semnificativ de metale folosite foarte mult în practica industrială (Fe, Ni, Cu, Cd, Mg etc.) este cel descris de diagrama III. Oxizii acestor metale se dizolvă în medii acide, fiind însă insolubili în medii alcaline.

Concentrația oxigenului molecular dizolvat în soluție

Oxigenul molecular (O_2) care se găseşte dizolvat în soluțiile neutre aflate în contact cu atmosfera, numite soluții aerate, poate acționa în două moduri:

- ca accelerator catodic (viteza procesului de coroziune fiind mărită), având rol de agent oxidant care determină depolarizarea catodică;
- ca inhibitor anodic (viteza de coroziune fiind micşorată semnificativ), comportându-se ca un agent de pasivare, care măreşte stabilitatea peliculelor protectoare formate pe suprafața multor metale.

Oxigenul molecular dizolvat se comportă ca un agent oxidant atunci când se găseşte în concentrații mici şi medii. Acest tip de comportament al oxigenului molecular dizolvat este frecvent întâlnit. La concentrații suficient de mari determină trecerea metalului în stare pasivă, consecința fiind diminuarea drastică a vitezei de coroziune.

În practică se întâlneşte des coroziunea provocată de variația concentrației oxigenului de-a lungul suprafeței metalice, cunoscută sub denumirea de **coroziunea prin aerare diferențială**. Experimental a fost constatat faptul că fierul în contact cu apa se corodează mai intens în acele zone în care concentrația oxigenului este mai mică.

Coroziunea prin aerare diferențială apare şi în cazul construcțiilor şi instalațiilor subterane. De asemenea, explică de ce conductele metalice sunt distruse cu precădere în zonele unde se aglomerează suspensii solide sau bule de gaz.

Temperatura

Dependența de temperatură a vitezei de coroziune este foarte mare în cazul coroziunii produse în soluții acide, fiind de tip exponențial. Astfel, creşterea temperaturii determină o creştere exponențială a vitezei de coroziune.

În unele cazuri creşterea temperaturii peste o anumită valoare poate determina un efect contrar, viteza de coroziune micşorându-se. Un astfel de efect este întâlnit în cazul coroziunii provocate de oxigenul molecular dizolvat. Aceasta se explică prin scăderea solubilității oxigenului în soluție odată cu creşterea temperaturii.

Dacă sistemul în care are loc coroziunea este deschis, oxigenul având posibilitatea să se degajă din soluție, curba care exprimă variația vitezei de coroziune în funcție de temperatură prezintă un maxim. Atunci când oxigenul nu poate fi eliminat din soluție, sistemul fiind închis, viteza de coroziune creşte direct proporțional cu temperatura.

Inhibitori şi acceleratori de coroziune

S-a constatat experimental că prezența în soluții a unor substanțe chimice, în cantități mici sau foarte mici, poate avea ca efect modificarea vitezei de coroziune, datorită implicării directe în chimismul procesului de coroziune. Este cunoscut un număr mare de substanțe chimice, unele de natură organică, altele de natură anorganică, care prezente în mediul corosiv, pot interveni direct în procesul de coroziune.

Substanțele a căror prezență determină diminuarea vitezei de coroziune se numesc **inhibitori de coroziune**. Astfel de substanțe sunt utilizate pentru combaterea coroziunii.

Prezența anumitor substanțe poate determina şi accelerarea procesului de coroziune, astfel de substanțe numindu-se **acceleratori de coroziune**